



TITLE:

A Theoretical Study of Shear-Thickening Behavior in Physical Gel

AUTHOR(S):

印出井, 努; 有光, 敏彦

CITATION:

印出井, 努 ...[et al]. A Theoretical Study of Shear-Thickening Behavior in Physical Gel. 物性研究 2000, 73(4): 775-788

ISSUE DATE:

2000-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96756>

RIGHT:

A Theoretical Study of Shear-Thickening Behavior in Physical Gel

印出井 努, 有光敏彦

筑波大学 物理学研究科

Abstract

両末端に弱い会合性のある線状高分子が形成する物理ゲルは、ずり変形に対して、「ずり率を増加すると定常ずり粘性率に山が出現 (shear-thickening 現象)」し、又「微少ずり振動に対して Maxwell 型の弾性率を示す」ことが知られている。特に shear-thickening 現象は、理論実験ともに多くの研究者によって研究されてきた。我々はこの報告書において、Tanaka-Edwards モデル [1, 2] にもとづき、shear-thickening 現象の説明を与える。考慮したのは、弾性に寄与する鎖の長さが有限であるための効果である。鎖の長さが有限であることによる影響は Vrahopoulou ら [3] によって既に議論されているが、TE モデルを基礎にすると、より明快に shear-thickening 現象を説明できることが分かった。

1 Introduction

多数の高分子鎖が結合して3次元的なネットワークを構成した状態をゲルと呼ぶ。ゲルは結合の強さによって化学ゲルと物理ゲルに大別される。化学ゲルは共有結合で架橋されたゲルで、高分子のミクロブラウン運動によって結合が解離することはない。物理ゲルは水素結合やイオン結合などの弱い結合で架橋されており、ミクロブラウン運動によって結合が解離しうる。我々が興味を持つのは、物理ゲルのレオロジーである。

特に、両末端に弱い会合性のある線状高分子が形成する物理ゲルは、ずり率を増加すると、定常ずり粘性率に山 (一定→増加→減少の変化) が現われること (いわゆる shear-thickening 現象) が知られている。例えば、両末端を電気双極子でキャップした α, ω -Mg carboxylato-polybutadiene の toluene 溶液 [4] や、両末端を疎水基でキャップした HEUR (hydrophobically modified ethoxylated urethane) 水溶液 [5, 6] などが shear-thickening を示すことが知られている。

Tanaka-Edwards (以下 TE) は、両末端に弱い会合性のある線状高分子がつくる物理ゲルのレオロジーを調べるための、組み替え網目モデルを提唱した [1, 2]。そこで我々は、TE

による組み替え網目モデルをもとにして、shear-thickening 現象の説明を試みた。仮定したのは、弾性に寄与する鎖が、鎖の長さが有限であることを考慮にいたした random-flight モデルに従うとしたことと、弾性に寄与する鎖がネットワークから解離する確率 (解離率) を、末端間長に依存しないとしたことである。

この報告書の第2節では TE モデルを概説し、第3節では TE モデルをもとに、我々の仮定を採用して得られた結果を示す。また、実験結果と比較することにより、解離率の分子量依存性を決定し、動的弾性率の分子量依存性についても議論する。第4節では、モデルの改良すべき点について議論する。

2 Tanaka-Edwards Model

2.1 Transient Network Model by TE

TE は、両末端に弱い会合性がある高分子ゲルのレオロジーを調べるため、以下の仮定を置いた [1]。

1. 高分子は互いに絡まり合っていない。
2. 系には、両末端がネットワークに結合して弾性に寄与する高分子 (活動鎖) と、一端のみがネットワークに結合して弾性に寄与しない高分子 (末端鎖) のみ存在する。浮遊鎖¹及びループ²は存在しないとする。
3. 活動鎖と末端鎖は互いに変換し得る。
4. 活動鎖の両末端に働く張力は、Gauss 鎖の両末端に働く張力と同じとする (Gauss 鎖の仮定)³。
5. 末端鎖は Gauss 鎖である。
6. affine 仮定を採用する。
7. ネットワークから解離した活動鎖が Gauss 鎖に緩和するのに要する時間は、末端鎖が活動鎖に変換するのに要する時間よりも十分に小さいとする。すなわち、ネットワークから解離した活動鎖が Gauss 鎖に緩和する前に、再びネットワークに結合することはない。

活動鎖の末端間ベクトルが従う分布関数を得れば、様々な物理量を計算することができ。以下の量を定義する。まず、 \mathbf{r} を活動鎖の末端間ベクトル、 $\lambda(t)$ は物質のマクロな変形を表わす変位テンソルとする。さらに、 $F(\mathbf{r}, t)$ を時刻 t において末端間ベクトル \mathbf{r} を持つ、

¹両末端がネットワークに結合していない高分子のこと。

²両末端が同じ架橋点に結合している高分子のこと。

³我々は後に、この仮定が妥当でないことを主張する。

単位体積あたりの活動鎖の数、 $G(\mathbf{r}, t)$ を時刻 t から始まる単位時間あたりに生成される、末端間ベクトル \mathbf{r} を持つ単位体積あたりの活動鎖の数とする。そして、 $\beta(\mathbf{r})$ を末端間ベクトル \mathbf{r} を持つ活動鎖が、単位時間あたりにネットワークから解離する確率、 $p(\mathbf{r})$ を末端間ベクトル \mathbf{r} を持つ末端鎖が、単位時間あたりにネットワークと結合する確率とする。 N はセグメントの数、 a はセグメントの長さである。

活動鎖の数がマクロな変形の前後で変化する様子は、

$$\underbrace{\frac{\partial F(\mathbf{r}_t, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (F(\mathbf{r}_t, t) \dot{\mathbf{r}}_t)}_{\text{単位時間に生成される, 正味の活動鎖の数}} = - \underbrace{\beta F(\mathbf{r}_t, t)}_{\text{単位時間に消滅する活動鎖の数}} + \underbrace{G(\mathbf{r}_t, t)}_{\text{単位時間に生成される活動鎖の数}} \quad (1)$$

により記述される。ただし、

$$\dot{\mathbf{r}}_t = \dot{\lambda}(t) \lambda(t)^{-1} \mathbf{r}_t, \quad (2)$$

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_t}, \frac{\partial}{\partial y_t}, \frac{\partial}{\partial z_t} \right) \quad (3)$$

である。(1) を積分すれば、

$$F(\mathbf{r}_t, t) |\lambda(t)| = e^{-\int_0^t \beta(\mathbf{r}_{t'}) dt'} F(\mathbf{r}_0, 0) + \int_0^t dt' e^{-\int_{t'}^t \beta(\mathbf{r}_{t''}) dt''} G(\mathbf{r}_{t'}, t') |\lambda(t')| \quad (4)$$

が得られる。(1) 又は (4) が TE モデルにおける基礎方程式である⁴。さて、 n を単位体積あたりの鎖の数、 $\nu(t)$ を単位体積あたりの活動鎖の数とすると、 $F(\mathbf{r}, t)$ の定義により、

$$\nu(t) = \int d\mathbf{r} F(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

である。系には活動鎖と末端鎖のみ存在することから、 $n - \nu(t)$ は単位体積あたりの末端鎖の数である。末端鎖は Gauss 鎖であるから、末端間ベクトル \mathbf{r} を持つ単位体積あたりの末端鎖の数は $(n - \nu(t)) f_0(\mathbf{r})$ で与えられる。ただし、

$$f_0(\mathbf{r}) \equiv \left(\frac{3}{2\pi N a^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2N a^2} \right) \quad (6)$$

とした。さらに、末端鎖が単位時間あたり活動鎖に変換する確率が $p(\mathbf{r})$ であることから、単位時間に生成される活動鎖の数 $G(\mathbf{r}, t)$ は、

$$G(\mathbf{r}, t) = p(\mathbf{r})(n - \nu(t)) f_0(\mathbf{r}) \quad (7)$$

で与えられる。すなわち、 $G(\mathbf{r}, t)$ には $F(\mathbf{r}, t)$ の積分が含まれている。なお、TE は p を \mathbf{r} によらない定数と仮定しているので、今後は定数として扱う。

⁴ $|\dots|$ は determinant を表わす。

任意の物理量 $A(\mathbf{r})$ の期待値は、

$$\langle A \rangle(t) = \frac{\int d\mathbf{r}_t A(\mathbf{r}_t) F(\mathbf{r}_t, t)}{\int d\mathbf{r}_t F(\mathbf{r}_t, t)} \quad (8)$$

で与えられるが、(4) より、 $t \rightarrow \infty$ において分母、分子はそれぞれ

$$(\text{分母}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{np\tilde{\zeta}(0)}{1 + p\tilde{\zeta}(0)}, \quad (9)$$

$$(\text{分子}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{np\tilde{\Gamma}(0)}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \quad (10)$$

となる。ただし、

$$\tilde{\zeta}(0) = \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r} e^{-\int_0^t \beta(\lambda(t')\mathbf{r})dt'} f_0(\mathbf{r}), \quad (11)$$

$$\tilde{\Gamma}(0) = \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r} A(\lambda(t)\mathbf{r}) e^{-\int_0^t \beta(\lambda(t')\mathbf{r})dt'} f_0(\mathbf{r}) \quad (12)$$

とした。従って、 $t \rightarrow \infty$ における $A(\mathbf{r})$ の期待値は、

$$\langle A \rangle^{st} = \frac{\tilde{\Gamma}(0)}{\tilde{\zeta}(0)} \quad (13)$$

で与えられることが分かる。例えば、応力テンソル

$$\sigma_{ij}(t) = \int d\mathbf{r} \frac{r_i r_j}{r} f(r) F(\mathbf{r}, t) - P(t) \delta_{ij} \quad (14)$$

は、十分時間が経った後、

$$\sigma_{ij}^{st} = \frac{np}{1 + p\tilde{\zeta}(0)} \tilde{\Sigma}_{ij}(0) - P^{st} \delta_{ij} \quad (15)$$

となる [1]。ただし、

$$\tilde{\Sigma}_{ij}(0) \equiv \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r}_{t'} \left(\frac{r_i r_j}{r} f(r) \right)_{\mathbf{r}=\lambda(t)\mathbf{r}_{t'}} e^{-\int_0^t \beta(\lambda(t')\mathbf{r}_{t'})dt'} f_0(\mathbf{r}_{t'}) \quad (16)$$

とした。 $f(r)$ は、末端間長 r の活動鎖の両末端に働く張力であり、Gauss 鎖の仮定 [1] のもとでは、

$$f(r) = \frac{3kT}{Na^2} r \quad (17)$$

である。

2.2 Breakage Rate

この節では、解離率 $\beta(r)$ について議論する。TE は

$$\beta(r) = \beta_0 e^{\frac{3}{Na}r} \quad (18)$$

が妥当であるとした [2]。彼らの考えに従って説明する。まず、鎖と結合していない一つの会合基を考える。この会合基が架橋点から解離するには、熱的な振動によってポテンシャル障壁 W を超える必要がある。熱的な振動のエネルギーが W になる確率は、Boltzman 分布に従い $e^{-W/kT}$ に比例するから、単位時間あたりに会合基がエネルギー W を持つ確率、すなわち架橋点から解離する確率は

$$\beta_0 = \omega_0 e^{-\frac{W}{kT}} \quad (19)$$

と表わすことができる。 ω_0 は熱振動の振動数である。

さて、会合基が鎖と結合しているときは、熱振動による運動エネルギーに加えて、鎖に引っ張られることによるポテンシャルエネルギーが存在する。張力を $f(r)$ とすると、張力のする仕事は

$$U(r) = \int_0^r f(r') dr' \quad (20)$$

であるが、架橋点の大きさはセグメント長 a 程度の小さい領域だから、有効的な仕事は

$$U(r) \simeq f(r)a \quad (21)$$

程度であろう。特に Gauss 鎖の場合は、(17) より

$$U(r) \simeq \frac{3kT}{Na}r \quad (22)$$

となる。会合基はこの分だけ、架橋点から解離するためのエネルギーを得している。

以上より、活動鎖の末端が単位時間に架橋点から解離する確率は、Gauss 鎖の仮定のもとで

$$\begin{aligned} \beta(r) &= \omega_0 e^{-\frac{W-U(r)}{kT}} \\ &= \beta_0 e^{\frac{3}{Na}r} \end{aligned} \quad (23)$$

となる。以下では、(23) を「ポテンシャル障壁モデルによる解離率」と呼ぶことにする。

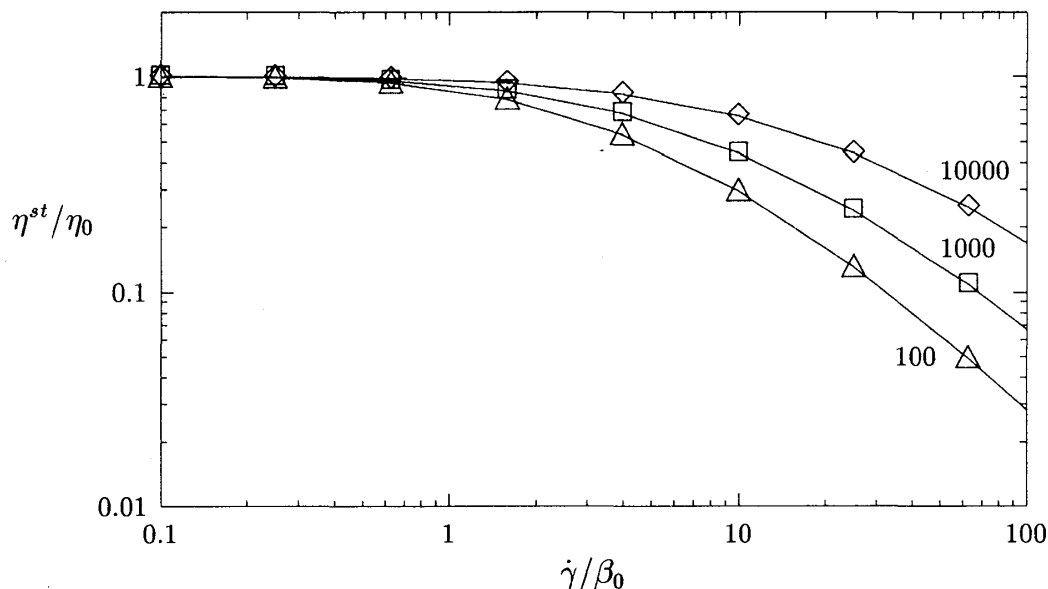


図 1: TE モデルにおける, 定常ずり粘性率のずり率依存性. 数字は N を表わし, \diamond は 10000, \square は 1000, \triangle は 100 である. ($p = 1, \beta_0 = 1$)

2.3 Steady Shear Flow

我々の興味は定常ずり粘性率にあるので, 定常ずり変形を考える. 流れの方向が x 、速度勾配の方向が y 、ずり率が $\dot{\gamma}$ の定常ずり変形を表わす変位テンソルは

$$\lambda(t) = \begin{pmatrix} 1 & \dot{\gamma}t & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

で与えられ, また, 定常ずり粘性率は

$$\eta^{st} \equiv \frac{1}{\dot{\gamma}} \sigma_{xy}^{st} \quad (25)$$

で与えられる. ポテンシャル障壁モデルによる解離率 (23) 及び定常ずり変形を表わす変位テンソル (24) を, (11)、(16) に代入し, さらに活動鎖の両末端に働く張力 (17) を (16) に代入すれば, (15)、(25) より, TE モデルにおける定常ずり粘性率を計算することができる. 結果を図 1 に示した. 粘性率はずり率の増加とともに単調に減少するのみで, 山 (shear-thickening) は現われないことが分かる. なぜだろうか?

3 Analysis by means of Random-Flight Model

3.1 Basic Idea

互いに絡まり合っていない高分子が形成する物理ゲルの粘性は、活動鎖の張力に大きく依存する。TE は、活動鎖の張力は Gauss 鎖の張力に等しいと仮定し (すなわち、張力は伸長の1次でしか効いてこない)、解離率は伸長に対して指数関数的に増加するとした。その結果、粘性増加に寄与する程度の大きな張力を得るほど伸長する前に、活動鎖はネットワークから解離してしまう。従って粘性率に山が現われず、単調に減少するのである。

ところで、ある種の会合性高分子は、ずりのもとで全長の90%以上伸長すると考えられる。そこで我々は、TE による Gauss 鎖の仮定は不適当だと考え、粘性率増加の原因は活動鎖が Gauss 近似の成り立たない領域まで伸長することにあると推測し、完全な random-flight モデルに従うとした⁵。また、鎖の長さは有限であるから、cut-off のパラメーター r^* ($\lesssim Na$) を導入して $r > r^*$ では必ずネットワークから解離するとした。すなわち、活動鎖の両末端に働く張力、及び解離率を

$$f(r) = \frac{kT}{a} L^{-1}\left(\frac{r}{Na}\right), \quad (26)$$

$$\beta(r) = \begin{cases} \beta & (r \leq r^*) \\ \infty & (r > r^*) \end{cases} \quad (27)$$

とした。今後は簡単のため、 β を r によらない定数と仮定する⁶。末端間長の上限のみを考慮して得られた解離率 (27) を「限界長モデルによる解離率」と呼ぶことにする。

3.2 Results

解離率 (27) を採用したことにより、(11)、(12)、(16) の積分領域が

$$D' = \{\mathbf{r} \mid |\lambda(t')\mathbf{r}| \leq r^* (\forall t' \leq t)\} \quad (28)$$

に制限されるが、定常ずり変形の場合は、近似的に

$$D = \{\mathbf{r} \mid |\lambda(t)\mathbf{r}| \leq r^*\} \quad (29)$$

とみなすことができる。従って、解離率 β 、張力 (26) を採用して、積分領域 D で (11)、(16) を計算すれば、前節と同様にして我々の仮定のもとでの定常ずり粘性率を求めることがで

⁵ 末端鎖は Gauss 鎖であるとする。

⁶ 後に N 依存性を与える。

きる。 $N = 1000$ のとき異なる r^* に対して得られた結果を図 3 に、 $r^* = 0.999Na$ のとき異なる N に対して得られた結果を図 4 に示した。

図 3 より、 $N = 1000$ のときは全長の 90% 以上伸長するとき粘性率に山が出現することが分かる。このことから、「shear-thickening の原因は、活動鎖の十分な伸長に起因する」と考えられる。また、 N が大きいときは、末端間長が r^* に達するまでに時間がかかるので、ずり粘性率の山及び減少を始めるずり率の値が大きくなる (図 4)。さらに、山の高さの N 依存性が小さいことも分かる。

3.3 N Dependence of Breakage Rate

今までは β 及び r^* を定数としてきたが、これらの量にも N 依存性があるはずである。Jenkins のグループは HEUR 水溶液のずり粘性率について分子量依存性を調べている [5] ので、彼らの得た実験結果から、HEUR に対して β, r^* の N 依存性を決めてみる。図 5 (実験) の山のピークの位置と高さから β, r^* の N 依存性を定めると、図 6 のような結果が得られた。

まとめると、 β, r^* の N 依存性は表 1 のようになる。

N	β	r^*/r_{max}
1000	3.0	0.999944
1500	5.1	0.9996
2000	6.0	0.9976
2500	13	0.979

表 1: β, r^* の N 依存性

関数をフィットさせると、

$$\beta(N) \simeq \beta_0 + \alpha N^p \quad (30)$$

$$r^*(N) \simeq Na - r_0 e^{qN} \quad (31)$$

となった。ただし、

$$\beta_0 \simeq 2.5, \quad \alpha \simeq 5.0 \times 10^{-10}, \quad p \simeq 3.0,$$

$$r_0 \simeq 9.0 \times 10^{-7}, \quad q \simeq 4.0 \times 10^{-3}$$

である。 N とともに β が大きくなるということは、分子量が大きいほど、弾性に寄与する鎖が単位時間あたりにネットワークから解離する確率が大きくなる、ということである。ま

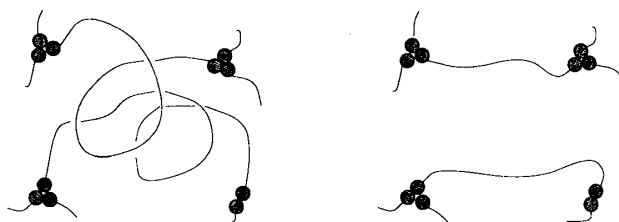


図 2: 分子量の大きい鎖 (左) と小さい鎖 (右). 分子量が大きい鎖は鎖間の相互作用が大きい.

た、 N とともに r^* が小さくなることは、分子量が大きいほど、限界の末端間長が短いことを意味する。つまり、活動鎖は分子量が大きいほど解離しやすいと結論される。分子量が大きいほど周りの鎖との接触が多くなって解離が促進すると考えれば (図 2)、この事情を解釈することができる。

なお、第 2.2 節で紹介したように、TE は一本の鎖の両末端に働く張力⁷から解離率を推測した ((23) 参照)。この場合、 N が大きくなるほど両末端に働く張力が小さくなり、その結果解離率も小さくなる。すなわち、我々の得た結論と逆の傾向を示す。

さて、我々が得た r^* の N 依存性は非常に強く、 N が小さいときは限界長 Na に非常に近い値を取る。その理由は、我々のモデルでは多くの活動鎖は十分に伸長しておらず、少数の鎖がより限界付近まで伸長しなければ粘性率が増加しないからである。しかし物理ゲルの性質から、現実には活動鎖は全長の 99.9944% も伸長せず、もっと短いうちに解離すると考えられる。このことは、図 5、6 から推測される。すなわち、すべての分子量に対して実験値よりも理論値の方が鋭敏な $\dot{\gamma}$ 依存性を持っているのだが、これは、粘性率の増加に寄与している活動鎖の数が、現実よりも少数であることを反映していると考えられる。

次に Newton 粘性率 η_0 を調べてみる。先程と同じ物質に対して Newton 粘性率の分子量依存性も測定されている [5]。今のモデルでは、Newton 粘性率は

$$\eta_0 = kT \frac{pn}{\beta(\beta + p)} \quad (32)$$

で与えられるので、(32) に含まれる β に表 1 の N 依存性を与えれば Newton 粘性率の N 依存性が得られる。結果は図 7 のようになった⁸。 β の N 依存性は $\dot{\gamma}$ 粘性率が最大になる $\dot{\gamma}$ 率から決めたにもかかわらず、 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ における粘性率の N 依存性を良く説明できることが分かる。

⁷この張力は、セグメントの熱的な運動により生じる。

⁸温度及び濃度依存性についての議論を避けるため、 $N = 1000$ の値で規格化してある。

さらに、微少ずり振動に対する動的弾性率の N 依存性を調べてみた。貯蔵及び損失弾性率は

$$G'(\omega) = nkT \frac{p}{\beta + p\beta^2 + \omega^2} \omega^2, \quad (33)$$

$$G''(\omega) = nkT \frac{p}{\beta + p\beta^2 + \omega^2} \omega\beta \quad (34)$$

で与えられる。 β に表 1 の N 依存性を与えると、弾性率の N 依存性は図 8 のようになった。 N が増加すると弾性率は減少するが、これは β が増加したことに起因する。なお、TE モデルでは N の増加とともに β が減少することを反映して、弾性率は増加する [2]。弾性率の分子量依存性実験から、解離率の分子量依存性に関する知見を得ることができるであろう。

4 Discussion

我々は、弾性に寄与する鎖は限界付近まで伸長し得ると推測した。鎖が伸長するほど解離率は大きくなると考えられるので、末端間長が r^* ($\leq Na$) を超えたら必ずネットワークから解離するとし、簡単のため末端間長が r^* 以下の場合には解離率は末端間長によらないと仮定した (限界長モデル)。このとき、鎖が十分伸長することから、もはや Gauss 鎖の仮定は成り立たない。そこで、弾性に寄与する鎖の両末端にかかる張力として、理想鎖については正しい (26) を採用した (random-flight モデルの採用)。その結果、定常ずり粘性率はずり率の増加に伴って「一定→山→減少」と変化することが示された。 r^* を Na に近づけるにつれて山の高さが増加することから、弾性に寄与する鎖の十分な伸長が粘性増加に大きく寄与することが分かった。

しかし第 3 節でも述べたように、 N が小さいとき r^* が最大長 Na に非常に近くなる、という問題がある。例えば $N = 1000$ のとき $r^* = 0.999944Na$ である。伸長が大きいほど両末端にかかる張力は大きいので、実際にはそこまで伸長しないと考えられる。

なぜ我々の得た r^* は物理的に非現実的な値を取るのでしょうか？ それは、第 3 節で述べたように、 r^* 付近まで伸長する鎖 (これらの鎖が粘性増加に寄与する) の数が現実よりも少ないからであろう。では、なぜ r^* 付近まで伸長する鎖の数が現実よりも少ないのか？ 我々は、「ネットワークを解離した鎖は瞬間的に Gauss 鎖に緩和する」とした仮定に原因があると考えられる。

TE は、ネットワークから解離した活動鎖が Gauss 鎖に緩和するのに要する時間 (τ_R) は、末端鎖が活動鎖に変換するのに要する時間 (τ_x) よりも十分に小さい ($\tau_R \ll \tau_x$) と仮定した。この仮定は、ネットワークから解離した鎖は瞬間的に Gauss 鎖に緩和し、緩和の途中

でネットワークに再結合することはないことを意味している。この仮定のもとでは、十分に伸長した鎖もネットワークから解離した瞬間に自然長 0 の Gauss 鎖に緩和してしまうので、鎖の広がりを実験よりも小さく見積もっていると考えられる。このとき Na 近傍まで伸長する鎖 (粘性増加に寄与する) の数は実際よりも少ないから、 r^* をより Na に近づけることによって、始めて実験と一致したのである。しかし、

$$\tau_R \gtrsim \tau_x \quad (35)$$

の場合は、ネットワークを解離した鎖は Gauss 鎖に緩和する前にネットワークと再結合することになる。このときは、 $\tau_R \ll \tau_x$ の場合よりも鎖の広がりが大きくなると考えられるから、 r^* は小さくなって現実的な値に近づくであろう。

仮定 (35) のもとで有限の緩和時間 τ_R を導入した場合、ずり粘性率はどのように表わされるであろうか。本当に、物理的に自然な r^* を得ることができるであろうか。これらは非常に興味深い問題である。

参考文献

- [1] Tanaka, F.; Edwards, S.F., *Macromolecules*, 25 (1992) 1516
- [2] Tanaka, F.; Edwards, S.F., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 43 (1992) 247, 273, 289
- [3] Vrahopoulou, E.P.; McHugh, A.J., *J. Rheol.*, 31 (1987) 371
- [4] Bhargava, S.; Cooper, S.L., *Macromolecules*, 31 (1998) 508
- [5] Jenkins, R.D.; Silebi, C.A.; El-Aasser, M.S., *ACS Symp. Ser.*, 462 (1991) 222
- [6] Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D., *J. Rheol.*, 37 (1993) 695

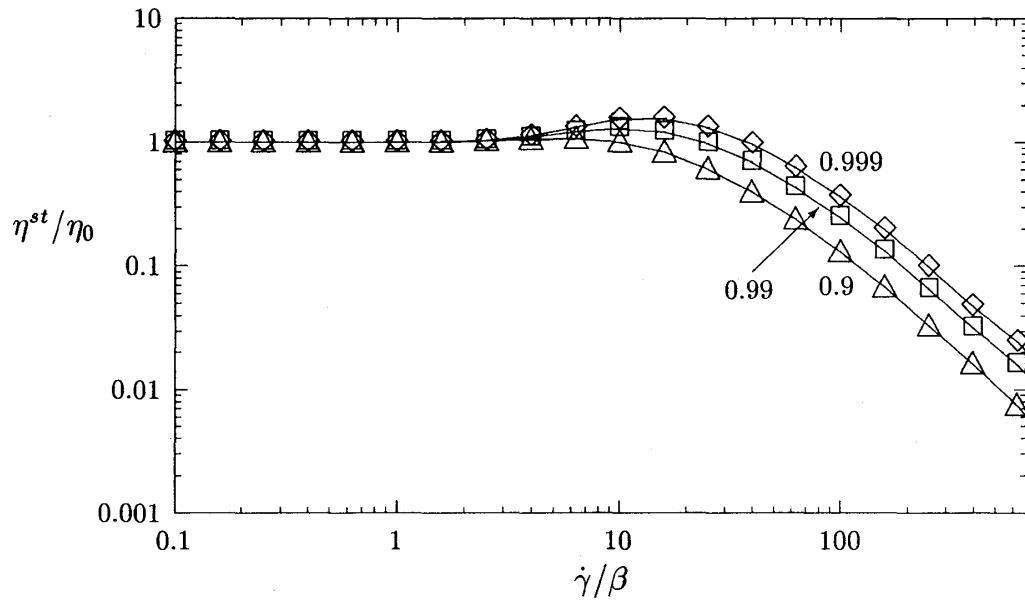


図 3: 定常ずり粘性率のずり率依存性. 数字は r^*/Na を表わし, \diamond は 0.999, \square は 0.99, \triangle は 0.9 である. $r^*/Na \rightarrow 1$ でずり粘性率の山が現われる. ($N = 1000, p = 1, \beta = 1$)

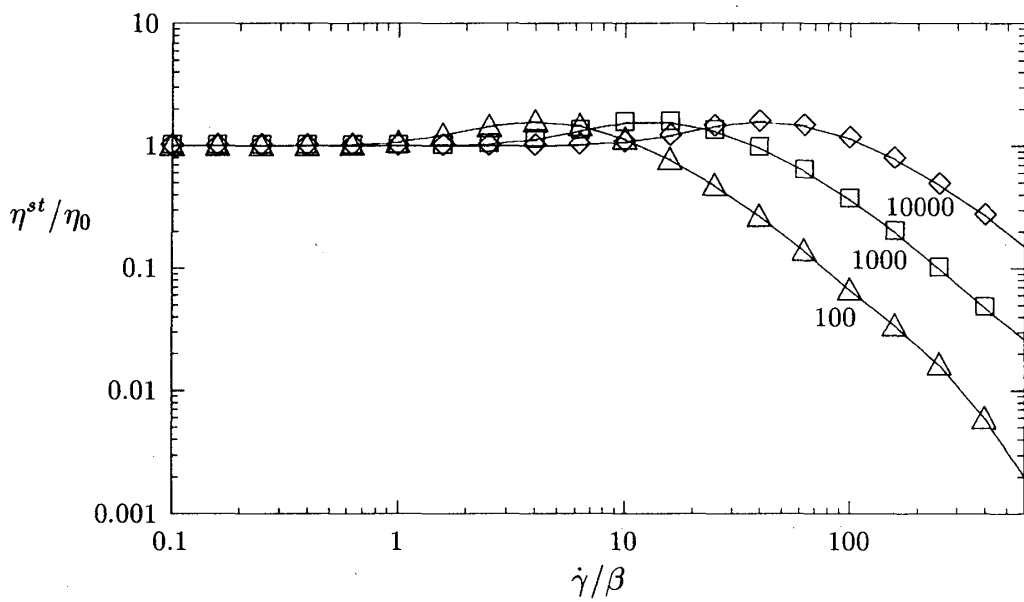


図 4: 定常ずり粘性率のずり率依存性. 数字は N を表わし, \diamond は 10000, \square は 1000, \triangle は 100 である. ($r^*/Na = 0.999, p = 1, \beta = 1$)

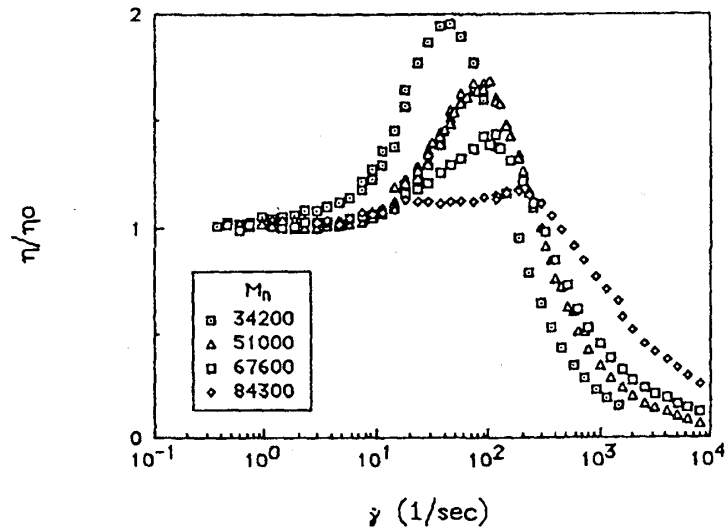


図 5: 定常ずり粘性率のずり率依存性 (実験). 枠の中の数字は分子量を表わしている [5].

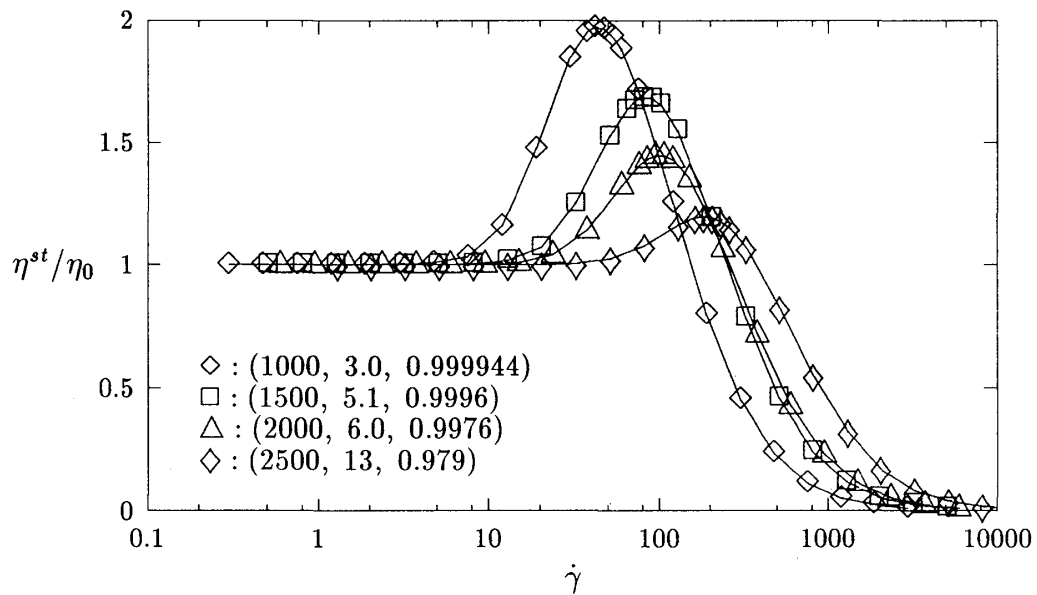


図 6: 定常ずり粘性率のずり率依存性 (理論). 括弧内の数字は, $(N, \beta, r^*/Na)$ を表わす. ($p=1$)

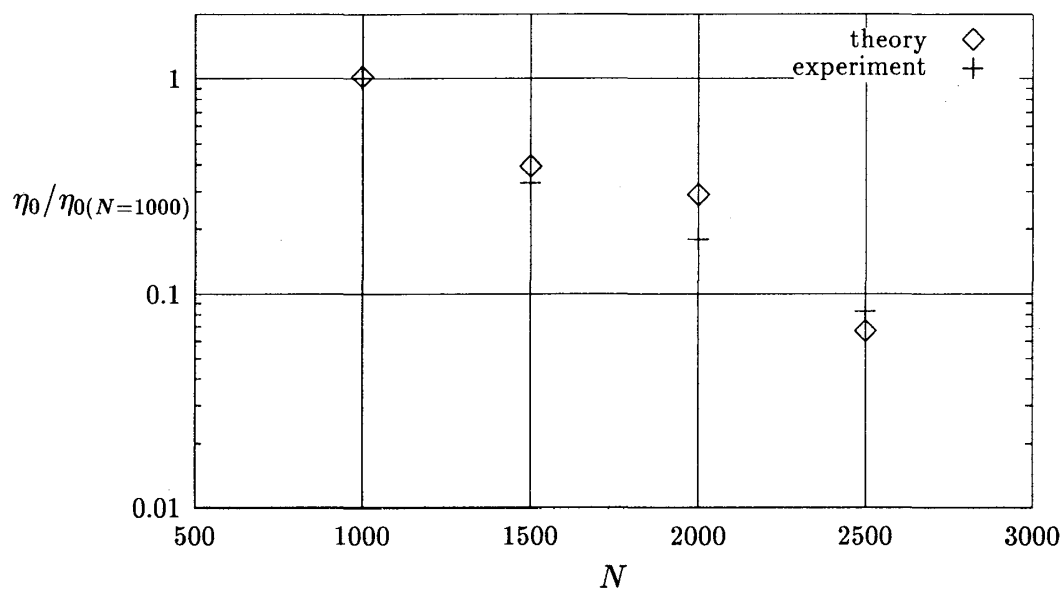


図 7: Newton 粘性率の N 依存性 (理論). $N = 1000$ の値で規格化した. ◇ は理論値 ($p=1$), + は実験値を表わす.

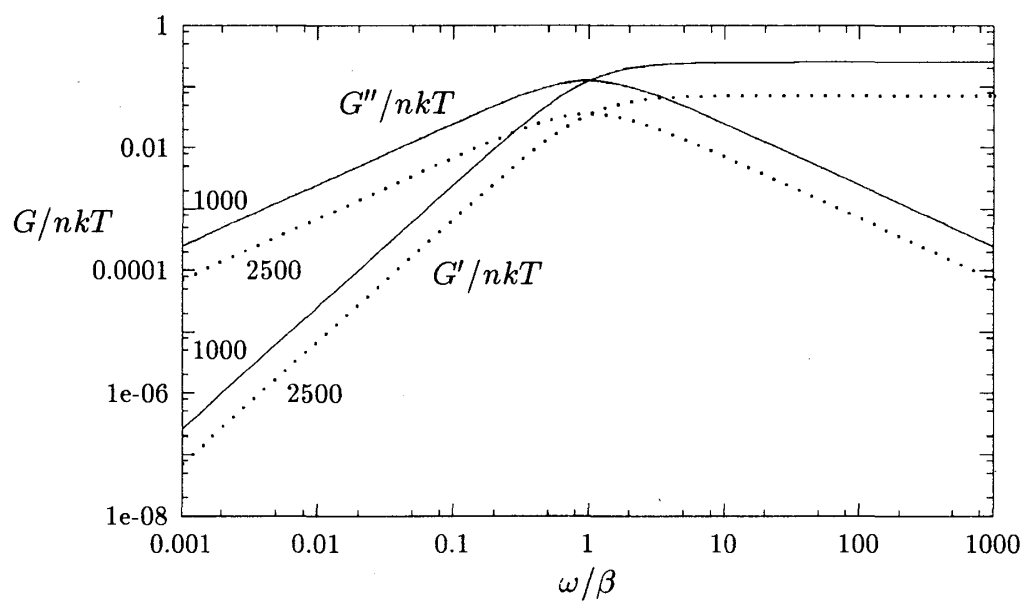


図 8: 動的弾性率の N 依存性 (理論). 数字は N を表し, 実線は $N = 1000$, 点線は $N = 2500$ である. ($p=1$)